



Degradasi Gliserol Menjadi Produk Kimia Antara (*Chemical Intermediate Product*) Pada Kondisi Dekat Air Superkritis

Evy Kurnia R., Yuan Anggraeni., Yuyun Yuniati., Sumarno*

Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember, ITS Sukolilo, Surabaya 60111
Telp. 031-5961317 ; Fax 031-5999282
Email : onramus@chem-eng.its.ac.id

Abstract

Degradation of glycerol in near-supercritical water is an alternate route to convert glycerol to be other valuable chemical products. This method is fast, cheap, and safe for the environment. The objective of this research was to study the effect of temperature and reaction time to the concentration of chemical intermediate product. The experiment was done in reaction time for 10-60 minutes, temperature range of 200-400°C, under a constant pressure of 250 kg/ cm². A solution of glycerol and water (1:10 (w/w)) was put in a batch reactor. System was pressurized and heated until a desired pressure and temperature. When reaction time was reached, the reaction was suddenly stopped by cooling the reactor. Liquid product was analyzed using Gas Chromatography. The main products of glycerol degradation were acetaldehyde, methanol, and ethanol. The result showed that acetaldehyde started to be formed at 200°C, while methanol and ethanol were formed at 250°C and 300°C respectively. When temperature reached 350°C, concentration of acetaldehyde increased drastically then decreased at 400°C. On the other hand, concentration of alcohol products increased with temperature. Below critical point, concentration of all the products increased with reaction time, but when it was 400°C they got increasing maximum at the 40th minute.

Keywords: degradation, glycerol, chemical intermediate product, supercritical water

Pendahuluan

Pada era globalisasi ini, kebutuhan bahan bakar minyak semakin lama semakin meningkat seiring dengan bertambahnya tingkat mobilitas masyarakat dunia dan tingginya penggunaan bahan bakar di dunia industri. Tingginya kebutuhan bahan bakar disertai dengan semakin menurunnya ketersediaan bahan baku yang bersifat *unrenewable*. Krisis energi dan tingginya harga minyak mentah dunia mengakibatkan semakin melonjaknya harga minyak di beberapa negara khususnya Indonesia. Selain itu, tingginya pemakaian bahan bakar menimbulkan dampak negatif berupa polusi udara sehingga mendorong masyarakat untuk mengembangkan teknologi baru dan menemukan sumber energi alternatif yang bersifat *renewable*, murah, aman bagi kesehatan, dan ramah lingkungan.

Salah satu contoh sumber energi alternatif yang banyak dikembangkan saat ini adalah biodiesel. Energi alternatif jenis ini digunakan untuk mesin dengan bahan bakar berupa diesel dimana pada pemakaiannya tidak diperlukan modifikasi pada mesin.

Gliserol adalah produk samping dari industri biodiesel. Produksi biodiesel 150 juta gallon / tahun menghasilkan gliserol 50 juta kg gliserol murni. *Crude* gliserol merupakan hasil samping dari produksi biodiesel memiliki nilai rendah karena banyaknya impuritis yang terkandung dalam *crude gliserol*. Gliserol banyak digunakan untuk industri makanan, farmasi, kosmetik dan industri industri yang lain. Sedangkan untuk mendapatkan gliserol dengan kemurnian tinggi dibutuhkan biaya yang mahal. Sehingga saat ini banyak penelitian untuk melakukan inovasi guna meningkatkan nilai tambah gliserol. Salah satu cara yang dikembangkan yaitu mengubah gliserol menjadi produk- produk lain yang lebih tinggi nilai ekonominya (Pachauri dan He., 2006).

Proses degradasi gliserol umumnya dilakukan melalui reaksi kimia biasa, reaksi berbasis enzimatis dan reaksi fermentasi. Pada reaksi enzimatis dan fermentasi membutuhkan biaya operasi yang mahal, sedangkan reaksi kimia biasa dilakukan pada temperatur tinggi sehingga membutuhkan suplai energi yang lebih tinggi. Penggunaan pelarut yang sifatnya beracun, selektifitas dan yield produk yang rendah merupakan kendala – kendala yang dihadapi untuk reaksi biasa. Sedangkan degradasi gliserol menggunakan reaksi enzimatis membutuhkan waktu reaksi yang lebih lama.

Himmi, dkk. (1999) melakukan fermentasi gliserol secara *batch* untuk mengetahui parameter proses

* Laboratorium Teknologi Material
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
ITS Sukolilo, Surabaya 60111
Telepon : +62-31-5961317, fax : +62-31-5999282
Email : onramus@chem-eng.its.ac.id

terbaik dalam produksi 1,3-propanediol. Penelitiannya dilakukan pada suatu reaktor dengan volume reaksi sebesar 17 l. Sel yang digunakan adalah *Clostridium butyricum*. Untuk menentukan level nitrogen yang cukup untuk proses fermentasi gliserol digunakan NH_4Cl . Hasil yang diperoleh adalah pada rasio Karbon : Nitrogen senilai 81:1 diperoleh yield yang lebih baik.

Buhler, dkk. (2001) melakukan penelitian tentang dekomposisi gliserol pada daerah *near supercritical* dan *supercritical water* yaitu pada temperatur 622 – 748 K, tekanan 25, 35, 45 MPa, waktu reaksi 32 hingga 165 detik dan konsentrasi awal yang berbeda. Reaksi dilakukan pada *tubular reactor* dan konversi antara 0,4% - 31%. Produk utama yang dihasilkan dari degradasi gliserol adalah metanol, asetal dehid, propionaldehid, acroline, alil alcohol, etanol, formaldehid, karbon monoksida, karbondioksida, dan hidrogen. Distribusi produk mengindikasikan terjadinya dua lintasan (*pathway*) reaksi yang saling berkompetisi. Lintasan yang pertama adalah reaksi ionik yang terjadi dalam fase liquid pada tekanan tinggi/ temperatur lebih rendah. Lintasan yang kedua adalah degradasi radikal bebas yang mendominasi pada tekanan lebih rendah dan temperatur yang lebih tinggi dalam daerah superkritis.

Adhikari, dkk., (2007) melakukan penelitian tentang produksi gas hidrogen (H_2) dari gliserol melalui reformasi *steam* dengan katalisator berbasis nikel (Ni). Dalam penelitian ini digunakan tiga tipe katalis yang berbasis nikel (Ni) yaitu Ni/MgO , Ni/CeO_2 dan Ni/TiO_2 dalam bentuk serbuk dengan ukuran 16 - 35 mesh. Penelitian meliputi persiapan katalis, reaksi, dan analisa produk. Persiapan katalis dilakukan dengan metode preparasi dengan menggunakan nikel nitrat hexahidrat [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]. Reaksi dilakukan pada reaktor yang terbuat dari *stainless steel* dengan diameter luar $\frac{1}{2}$ in dan ketebalan dinding 0.083 in. Reaktan yang digunakan adalah larutan gliserol – air dengan rasio 1 : 6, gliserol terhadap air. Berdasarkan hasil percobaan diketahui bahwa yield hidrogen terbesar adalah pada temperatur 650°C dengan katalis Ni/MgO dengan yield 56,51%.

Byrd, dkk., (2008) melakukan penelitian tentang produksi hidrogen dari degradasi gliserol pada daerah *supercritical water* dengan katalis $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$. Penelitian ini dilakukan pada *tubular fixed bed reactor* pada temperatur 700 – 800°C . Konsentrasi feed hingga 40% berat gliserol dilakukan dengan waktu kurang dari 5 detik. Gliserol tergasifikasi menjadi hidrogen, karbondioksida, metana, dan sedikit karbon monoksida

Hakim dan Permana (2009) melakukan penelitian tentang degradasi gliserol menjadi *chemical intermediate* pada proses *batch*. Reaksi dilakukan pada kondisi hidrotermal dengan reaktor batch pada tekanan 250 kg/cm^2 , waktu reaksi 10 – 50 menit dan rasio gliserol/air antara 1:8 – 1:10 (massa/

massa). Hasil penelitian menunjukkan bahwa produksi reaksi didominasi oleh etanol dan metanol.

Pada penelitian ini, rasio massa larutan gliserol-air yang digunakan adalah 1:10 untuk mengetahui pengaruh lebih lanjut kondisi operasi terhadap konsentrasi produk yang terbentuk (pada porsi air yang lebih besar). Waktu dan temperatur reaksi akan berpengaruh pada lintasan reaksi (*reaction pathway*) yang terjadi. Pada kondisi hidrotermal lintasan reaksi yang meliputi reaksi ionik dan radikal bebas saling berkompetisi membentuk produk kimia antara. Lintasan reaksi ini akan banyak berpengaruh terhadap komposisi dan konsentrasi produk yang dihasilkan. Oleh karena itu, perlu dipelajari lebih lanjut mengenai pengaruh waktu dan temperatur reaksi terhadap konsentrasi produk kimia antara yang dihasilkan.

Landasan Teori

Gliserol. Gliserol merupakan produk samping reaksi transestrifikasi minyak. Minyak (trigliserida) bereaksi dengan alkohol (metanol) melalui reaksi transesterifikasi membentuk gliserol dan metil ester. Metil ester disebut *fatty acid methyl ester* (FAME) atau biodiesel, sedangkan gliserol yang dihasilkan adalah produk samping yang masih dapat dipasarkan. Gliserol mempunyai tiga gugus hidroksil yang sangat mudah larut dalam air. Substrukturnya merupakan komponen pusat penyusun dari beberapa lipida.

Crude gliserol mempunyai nilai yang rendah karena mengandung impuritis. Pemurnian *crude* gliserol tergantung pada nilai ekonomis dari produktivitasnya, serta kelayakan fasilitas pemurnian gliserol. Pemrosesan *low-grade* gliserol dapat mensubstitusi biaya pembuatan biodiesel yang relatif cukup tinggi dan sedang berkembang dalam pasar global. Salah satu pemrosesan adalah dengan cara mendegradasi gliserol, yaitu suatu proses pemecahan molekul kompleks menjadi lebih sederhana dengan memecah ikatan-ikatan karbon terlebih dahulu. (Pachauri and Brian., 2006).

Hot Compressed Water. *Hot compressed water* (HCW) adalah air yang berada pada daerah *nearcritical* (*hydrothermal*) dan *supercritical*, temperatur diatas 200°C dan tekanan tinggi. HCW memiliki beberapa keistimewaan tersendiri, salah satunya adalah mengenai properti transport dan reaktifitasnya terhadap reaksi kimia. Hal ini membuka peluang untuk memanfaatkan keistimewaan yang dimiliki oleh HCW pada sintesa senyawa organik, degradasi senyawa berbahaya dan lain-lain.

Properti yang dimiliki oleh HCW sangat tergantung pada temperatur dan tekanan. Sehingga reaksi yang terjadi pada HCW ini juga sangat tergantung pada temperatur dan tekanan. Peningkatan temperatur pada region dibawah titik kritis akan meningkatkan jumlah ion yang dihasilkan dari disosiasi air hingga mencapai 100 kali lipat. Pada

kondisi ini air dapat berperan sebagai prekursor katalis yang berbasis asam maupun basa. Reaksi yang terjadi pada keadaan ini adalah jenis reaksi ionik, yang meliputi reaksi sintesis maupun degradasi seperti reaksi likuifikasi biomassa.

Sebaliknya pada daerah superkritis, produk disosiasi air mengalami penurunan yang sangat drastis. Air menjadi bersifat menyerupai pelarut non polar. Akan tetapi struktur molekul dari air tidak mengalami perubahan, sehingga masih menyimpan sifat polar dan dapat berinteraksi dengan ion-ion lain. Selain itu karena properti yang tergantung pada kondisi operasi, HCW juga dikenal sebagai pelarut yang dapat dimodifikasi. HCW dapat diatur untuk pelarut polar maupun non polar. (Kruse, dkk., 2006)

Kelarutan. Air pada kondisi standar, adalah pelarut yang buruk bagi senyawa hidrokarbon dan gas. Sebaliknya, pada kondisi ini air merupakan pelarut yang sangat baik untuk garam-garam karena konstanta dielektriknya yang tinggi. Pada temperatur dan tekanan mendekati titik kritis, konstanta dielektrik air mengalami penurunan drastis hingga mencapai harga ± 10 . pada kondisi ini sifat air berubah menyerupai metilen chloride yang merupakan pelarut non polar. Konstanta dielektrik air akan terus mengalami penurunan seiring dengan peningkatan temperatur, begitu juga dengan densitasnya. Pada densitas yang rendah, air superkritis adalah pelarut yang buruk bagi senyawa-senyawa polar, akan tetapi menjadi pelarut yang baik untuk senyawa nonpolar dan gas.

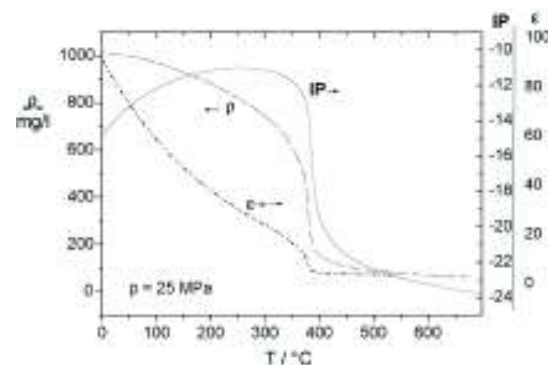
Ketergantungan yang kuat terhadap temperatur dan tekanan menjadikan properti HCW dengan mudah dapat dikontrol, yaitu dengan mengatur dua parameter operasi tersebut. Kemampuan melarutkan dari HCW juga dapat dimodifikasi dengan mengatur dua parameter tersebut.

Karena HCW pada daerah superkritis dapat melarutkan gas dengan sempurna, maka HCW dapat dimanfaatkan sebagai pelarut dalam reaksi homogen dengan gas. Salah satu contoh reaksinya adalah reaksi oksidasi, HCW dapat melarutkan oksigen dengan sempurna, sehingga reaksi oksidasi dapat berjalan dengan efektif.

Konstanta dielektrik. Konstanta dielektrik merupakan sifat yang akan mempengaruhi efek polaritas dan sifat medium sebagai katalis asam atau basa. Konstanta dielektrik statis pada suhu 25°C yang bernilai 78,5 menurun drastis pada nilai 6 saat mencapai titik kritis, dengan begitu ini menjelaskan perbedaan sifat larutan pada kondisi *Super Critical Water* (SCW) dibandingkan dengan air normal. Properti dari suatu pelarut juga berpengaruh terhadap rate reaksi dari suatu reaksi kimia. Selama reaksi, akan terjadi transisi polaritas menjadi lebih tinggi ataupun lebih rendah dari keadaan awal. Konstanta dielektrik yang tinggi dapat menurunkan energi aktivasi akibat adanya transisi polaritas yang lebih tinggi dari keadaan awal. Modifikasi konstanta

dielektrik dengan cara mengatur tekanan dan temperatur dapat digunakan untuk mengarahkan suatu reaksi kimia.

Pada daerah diatas titik kritis, HCW adalah pelarut yang bersifat kompressibel dengan kecenderungan yang tinggi untuk membentuk cluster. Oleh karena itu transisi antar polaritas menjadi semakin tinggi.



Gambar 1 Hubungan konstanta dielektrik, densitas dan produk ionisasi terhadap temperatur pada tekanan 25 MPa (Kruse, dkk.,2006)

Disosiasi air. Produk disosiasi air meningkat secara peralihan pada temperatur 200 sampai 300°C hingga mencapai 10^{-11} . diatas titik kritis, produk disosiasi mengalami penurunan yang sangat drastis dengan peningkatan temperatur, akan tetapi sedikit meningkat dengan kenaikan tekanan. Produk ion pada daerah sub-kritis air dan superkritis air dapat mencapai beberapa kali lipat dibandingkan dengan kondisi kamar. Pada range temperatur ini air dapat berperan sebagai prekursor katalis yang berbasis asam maupun basa.karena produksi H_3O^+ dan OH^- yang tinggi. Salah satu tipe reaksi yang dapat dikatalisis adalah reaksi ionik yang melibatkan protonasi dan deprotonasi.

Secara umum, reaksi disosiasi diri dari air digambarkan sebagai suatu persamaan reaksi kesetimbangan.



Pada temperatur dan tekanan ruangan reaksi diatas berada pada kesetimbangan, sehingga air bersifat netral. Akan tetapi pada tekanan tinggi, mendekati tekanan kritis, seiring dengan peningkatan temperatur kesetimbangan menjadi bergeser ke arah kanan. Dengan kata lain, produksi H_3O^+ dan OH^- sebagai pembawa sifat asam dan basa akan terus mengalami peningkatan hingga mencapai titik kritis. Pada temperatur mendekati titik kritis, produksi ion dari disosiasi diri air menjadi sangat tinggi sehingga terdapat presensi asam dan basa yang sangat kuat. Air pada kondisi tersebut tidak lagi bersifat netral selain itu air juga menjadi sangat korosif. Tingginya produk ionisasi dari air menjadikannya sebagai prekursor dalam reaksi katalitik yang berbasis asam maupun basa.

Peningkatan temperatur diatas temperatur kritis menyebabkan harga K_w menurun tajam. Hal ini menunjukkan pada kondisi superkritis sifat polar air menjadi memudar dan air cenderung bersifat seperti senyawa nonpolar. Reaktivitas dari air terhadap reaksi ion melemah, sementara reaktivitasnya terhadap reaksi radikal terus meningkat. Serupa dengan air subkritis, air superkritis juga mampu mengkatalisis reaksi radikal bebas. Pada tahap awal, suplai energi yang tinggi pada daerah superkritis menyebabkan air terpecah menjadi radikal bebas yang sangat reaktif. Pada reaksi degradasi, radikal bebas ini akan menyerang ikatan antaratom sehingga senyawa dengan molekul yang besar akan terpecah menjadi molekul yang lebih kecil.

Metodologi

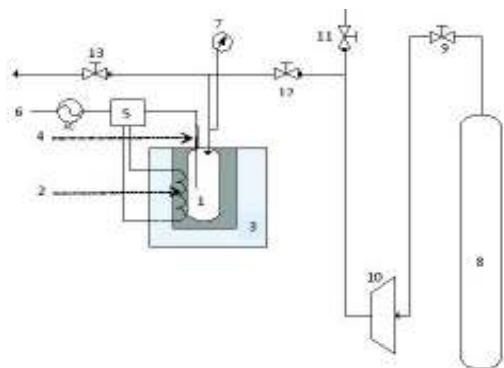
Produk kimia antara (*chemical intermediate product*) salah satunya dapat dihasilkan dari degradasi gliserol yang dilakukan pada kondisi dekat air superkritis. Temperatur dan waktu reaksi merupakan parameter yang dipelajari untuk mengetahui pengaruhnya terhadap konsentrasi produk kimia antara (*chemical intermediate product*) yang terbentuk.

Kondisi operasi yang digunakan pada penelitian yaitu tekanan konstan $250 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ dengan rasio massa gliserol : air = 1 : 10. Variable yang digunakan yaitu :

- Temperatur = 200°C , 250°C , 300°C , 350°C , 400°C
- Waktu reaksi = 10 menit, 20 menit, 30 menit, 40 menit, 50 menit, 60 menit

Bahan yang digunakan :

- Gliserol 87% (Merck)
- Water for chromatography (Merck)
- Pressurizer gas :Nitrogen 99,99% (Tri Gases)



Gambar 2 Peralatan percobaan (1) Reaktor, (2) *band heater*, (3) isolator, (4) *thermocouple*, (5) *temperature controller*, (6) *AC source*, (7) *pressure gauge*, (8) tabung nitrogen, (9) *valve* menuju *booster hidraulik*, (10) *booster hidraulik*, (11) *safety valve*, (12) *valve* menuju reaktor, (13) *valve* menuju udara

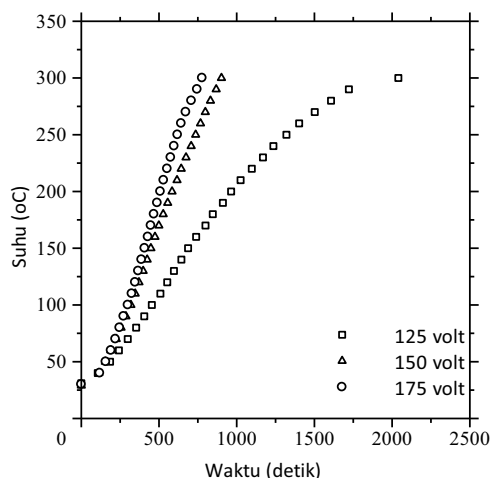
Percobaan dimulai dengan pembuatan larutan gliserol-air dengan rasio massa 1:10, kemudian memasukkan larutan ke dalam reaktor. Gas nitrogen dialirkan ke dalam reaktor untuk menaikkan tekanan . Reaktor dipanaskan hingga mencapai temperatur dan tekanan operasi yang diinginkan. Ketika waktu reaksi tercapai, reaksi dihentikan dengan cara mendinginkan reaktor secara mendadak. Produk *liquid* kemudian diambil untuk dianalisis dengan menggunakan *Gas Chromatography*.

Hasil dan Pembahasan

Hot compressed water (HCW, air di atas 200°C) memiliki properti yang menarik dan banyak dimanfaatkan untuk beberapa reaksi seperti reaksi sintesa, *biomass liquefaction*, dan reaksi degradasi (Kruse, dkk., 2007). Pada penelitian ini, HCW digunakan sebagai media degradasi gliserol menjadi beberapa produk kimia antara (*chemical intermediate product*) pada berbagai temperatur dan waktu reaksi. Selain itu, penelitian ini juga akan melaporkan pengaruh konsentrasi produk terhadap waktu reaksi dan temperatur reaksi. Produk yang dihasilkan dianalisis menggunakan *Gas Chromatography*. Data hasil analisis ditampilkan dalam bentuk grafik sehingga dapat diketahui pengaruh variabel – variabel yang dipelajari terhadap perubahan konsentrasi atau hasil pada produk-produk degradasi.

Pemanasan awal adalah upaya meningkatkan temperatur larutan gliserol-air dari keadaan ruangan hingga mencapai *setting point* (P dan T). Pemanas yang digunakan pada percobaan ini adalah *band heater*. Energi untuk memanaskan larutan diatur dengan memvariasikan tegangan listrik yang tersuplai pada *band heater*. Dengan diketahuinya lama waktu pemanasan, maka titik dimulainya reaksi dapat ditentukan.

Waktu pemanasan awal pada setiap kondisi operasi berbeda-beda, tergantung dari tegangan yang digunakan pada sistem. Gambar 3 menunjukkan profil temperatur pemanasan awal untuk kondisi operasi $250 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ dan 300°C . Tingginya nilai tegangan yang disuplai pada sistem, waktu pemanasan awal yang dibutuhkan semakin cepat. Pada tegangan 125 volt, 150 volt, dan 175 volt menghasilkan *heating rate* berturut-turut sebesar $0,154^\circ\text{C}/\text{detik}$, $0,334^\circ\text{C}/\text{detik}$ dan $0,407^\circ\text{C}/\text{detik}$. Waktu pemanasan awal yang singkat diharapkan mampu mengefisiensi energi yang disuplai pada sistem. Selain itu, lamanya waktu pemanasan awal memungkinkan akan mempengaruhi lintasan reaksi degradasi gliserol yang terjadi. Pada penelitian ini, tegangan 150 volt dan 175 volt masing-masing digunakan pada temperatur reaksi 200°C - 350°C dan 400°C .



Gambar 3 Profil suhu pemanasan awal untuk kondisi operasi 250 kg/cm² dan 300°C

Penggunaan *hot compressed water* sebagai media reaksi sekaligus reaktan telah dimanfaatkan untuk produksi bahan kimia antara yang lain baik berupa gas maupun liquid. Pada penelitian ini akan dilaporkan pengaruh temperatur dan waktu reaksi terhadap konsentrasi produk dengan tekanan konstan, yaitu 250 kg/cm². Produk utama dari degradasi gliserol pada kondisi dekat air superkritis adalah asetaldehid, metanol dan etanol. Produk terbentuk dari lintasan reaksi ionik dan reaksi radikal bebas yang saling berkompetisi pada kondisi dekat air superkritis. Distribusi dan terbentuknya produk pada berbagai temperatur ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1 Distribusi produk degradasi dari konsentrasi terbesar sampai terkecil

Temperatur Reaksi	Produk Utama
200°C	Asetaldehid
250°C	Asetaldehid, metanol
300°C	Asetaldehid, metanol
350°C	Asetaldehid, metanol, etanol
400°C	Asetaldehid, metanol, etanol

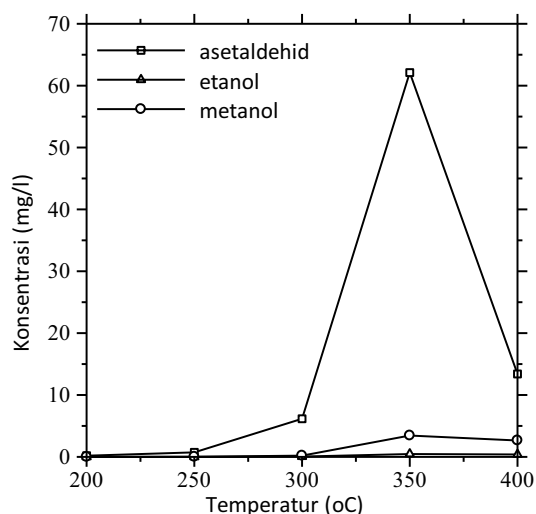
Komposisi terukur dari produk yang terbentuk pada kondisi tekanan konstan dipengaruhi oleh temperatur (Gambar 4). Asetaldehid paling banyak terbentuk dari reaksi ionik, dimana reaksi ionik banyak terjadi pada temperatur 200°C-350°C. Konsentrasi asetaldehid mengalami peningkatan hingga temperatur 350°C, setelah itu menurun terhadap bertambahnya temperatur reaksi. Konsentrasi metanol dan etanol meningkat terhadap meningkatnya temperatur. Kedua produk alkohol tersebut banyak terbentuk dari reaksi radikal bebas, dimana radikal bebas banyak terjadi pada temperatur tinggi.

Penelitian ini menggunakan perbandingan massa gliserol : air sebesar 1:10 atau setara dengan 1 mol gliserol dan 51 mol air. Sesuai dengan karakteristik

reaksi ionik yang sangat dipengaruhi oleh besarnya produk ion yang terbentuk. Pada temperatur di atas 300 °C produk ion mulai menurun. Hal ini menyebabkan kekuatan ionik pada temperatur tersebut juga menurun.

Tabel 2 Properti air pada kondisi dekat superkritis dan 25 MPa (Kruse, dkk., 2006)

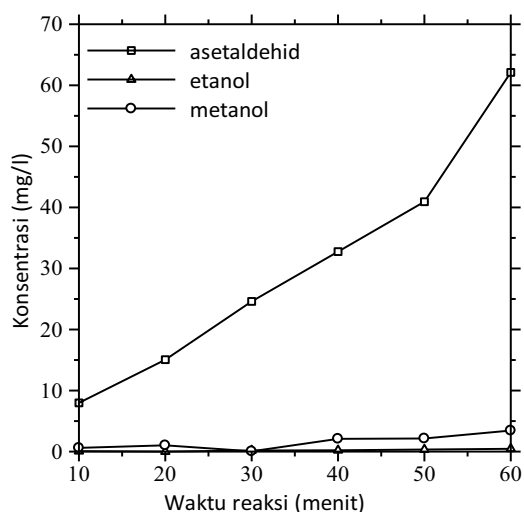
Temperatur (°C)	Densitas (mg/l)	Produk Ion (IP)	Konstanta dielektrik
200	900	10 ^{-11,8}	38
250	810	10 ^{-11,5}	30
300	750	10 ⁻¹¹	20
350	600	10 ⁻¹²	15
400	150	10 ⁻²⁰	0



Gambar 4 Pengaruh temperatur terhadap konsentrasi produk padatekanan 250kg/cm² dan waktu reaksi 60 menit

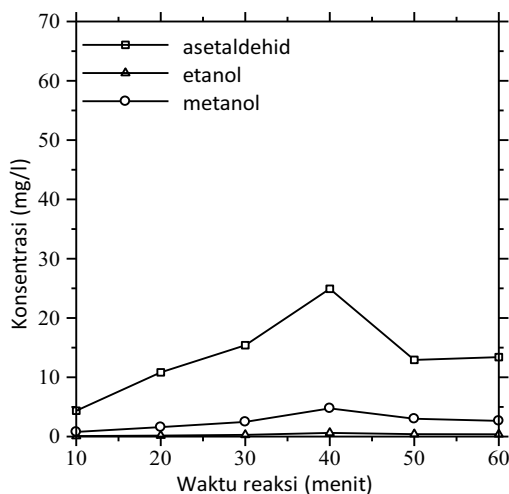
Dengan komposisi air yang sangat besar maka memungkinkan terbentuknya ion H₃O⁺ dan OH⁻ melalui reaksi disosiasi (autoprotolisis) juga semakin banyak. Oleh karena itu energi ionik menjadi sangat besar ketika jumlah air sangat berlebih. Pada daerah temperatur sekitar 350°C reaksi degradasi masih didominasi oleh reaksi ionik, meskipun secara teori produk ion telah turun pada temperatur di atas 300°C.

Berdasarkan profil komponen produk hasil degradasi seperti pada Gambar 4, reaksi ionik dan radikal bebas terjadi secara bersamaan pada temperatur 250°C. Hal ini terlihat dari terdeteksinya produk metanol yang terbentuk dari reaksi radikal bebas dan asetaldehid yang terbentuk melalui mekanisme reaksi ionik. Konsentrasi metanol yang sangat kecil menunjukkan bahwa reaksi ionik masih sangat mendominasi pada daerah tersebut.



Gambar 5 Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Konsentrasi Produk pada tekanan 250 kgf/cm² dan Temperatur 350°C

Waktu reaksi merupakan salah satu parameter yang berpengaruh terhadap konsentrasi produk. Waktu reaksi menunjukkan berapa lama kontak reaktan dalam reaktor setelah mencapai temperatur dan tekanan operasi. Pengaruh waktu reaksi terhadap konsentrasi produk ditunjukkan pada Gambar 5. Konsentrasi asetaldehid mengalami peningkatan signifikan seiring meningkatnya waktu reaksi. Konsentrasi metanol dan etanol mengalami sedikit peningkatan sebanding dengan bertambahnya waktu reaksi. Namun, pada kondisi operasi 250 kgf/cm², 400°C, konsentrasi produk asetaldehid, metanol dan etanol mengalami penurunan setelah menit ke-40, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5. Penurunan konsentrasi produk ini terjadi karena produk asetaldehid, metanol dan etanol terdegradasi menjadi produk lain.



Gambar 6 Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Konsentrasi Produk pada tekanan 250 kgf/cm² dan Temperatur 400°C

Kesimpulan

Degradasi gliserol pada kondisi dekat air superkritis menghasilkan produk kimia antara seperti asetaldehid, metanol dan etanol. Produk terbentuk dari reaksi ionik dan radikal bebas yang saling berkompetisi di daerah dekat air superkritis. Jumlah air yang sangat berlebih mengakibatkan produk ion H_3O^+ dan OH^- meningkat sehingga menambah kekuatan reaksi ionik. Temperatur dan waktu reaksi menjadi parameter yang berpengaruh terhadap konsentrasi produk. Konsentrasi produk mengalami peningkatan seiring meningkatnya temperatur. Namun, setelah mencapai temperatur di atas 350°C konsentrasi asetaldehid mengalami penurunan. Konsentrasi produk mengalami peningkatan seiring bertambahnya waktu reaksi.

Ucapan Terima Kasih

Penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada “Program Hibah Kompetitif Penelitian untuk Publikasi Internasional” dan Balai Besar Pengawas Obat dan Makanan (BBPOM) Surabaya atas dukungannya sehingga penelitian dapat terlaksana dengan baik.

Daftar Notasi

K_w = hasil kali ion air
 P = tekanan, kgf/cm²
 T = temperatur, °C

Daftar Pustaka

- Adhikari, S., dkk., 2007, Production of Hydrogen by Steam Reforming of Glycerin over Alumina-Supported Metal Catalysts, *Journal of Catalysis Today*, Vol. 129, 355-364.
- Bühler, W., dkk., 2002, Ionic Reaction and Pyrolysis of Glycerol as Competing Reaction Pathway in Near- and Supercritical Water. *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 22, 37-55.
- Byrd, A.J., dkk., 2008. Hydrogen Production from Glycerol by Reforming in Supercritical Water over Ru/Al₂O₃ Catalyst. *Journal of Fuel*, Vol. 87, 2956-2960.
- Hakim, A. N., dan Hendi Dwi Permana., 2009, Aplikasi Teknologi Hidrothermal dalam Degradasi Gliserol Menjadi Chemical Intermediate pada Proses Batch, *Skripsi*, Institut Teknologi Sepuluh Nopember,, Surabaya.
- Himmi, E.H., dkk, 1999, Nutrient Requirements for Glycerol Conversion to 1,3 Propanediol by Clostridium Butyricum. *Bioresearch Technology* 67(2), 123-128.
- Kruse A., dan E. Dinjus, 2006, Hot Compressed Water as Reaction Medium and Reactant Properties and Synthesis Reactions. *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 39, 362-380.